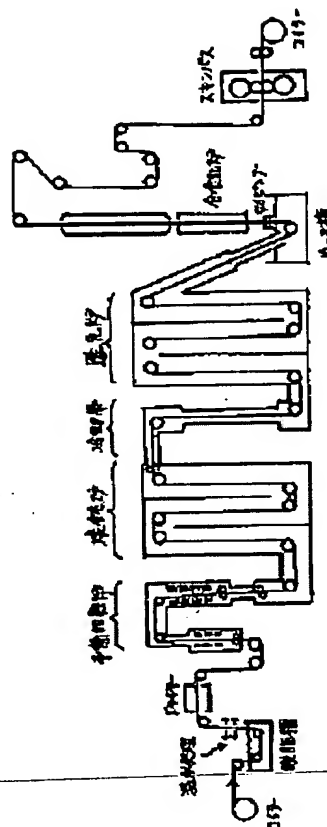


METHOD FOR GALVANNEALING P-ADDED HIGH TENSILE STRENGTH STEEL

Patent number: JP8291379
Publication date: 1996-11-05
Inventor: HORI MASAHICO; NAKAMORI TOSHIO; MIKI KEIJI
Applicant: SUMITOMO METAL IND
Classification:
 - international: C23C2/28; C21D8/02; C23C2/02
 - european:
Application number: JP19950096933 19950421
Priority number(s): JP19950096933 19950421

Abstract of JP8291379

PURPOSE: To promote the alloying rate after plating in galvannealing a high tensile strength steel plate added with a specified amt. of P and to obtain a plating film excellent in adhesion. **CONSTITUTION:** A P-added steel plate is subjected, to preoxidation and is thereafter subjected to annealing in such a manner that it is heated at 750 to 900 deg.C and is cooled at ≥ 750 deg.C, and after the annealing, an oxidized film in which the content of iron oxide expressed in terms of Fe is regulated to 0.05 to 1.0g/m² is formed. Next, it is reduced at < 750 to ≥ 550 deg.C, is plated in a galvanizing bath having 0.03 to 0.2wt.% Al concn. and is subjected to alloying heat treatment to obtain a galvannealed steel plate. In the case the Al concn. in the plating bath is regulated to 0.12 to 0.2wt.%, the adhesion of the film improves.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-291379

(43) 公開日 平成8年(1996)11月5日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 2/28			C 2 3 C 2/28	
C 2 1 D 8/02		9270-4K	C 2 1 D 8/02	A
C 2 3 C 2/02			C 2 3 C 2/02	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平7-96933

(22) 出願日 平成7年(1995)4月21日

(71) 出願人 000002118

住友金属工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 堀 雅彦

大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金

属工業株式会社内

(72) 発明者 中森 俊夫

大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金

属工業株式会社内

(72) 発明者 三木 啓司

大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金

属工業株式会社内

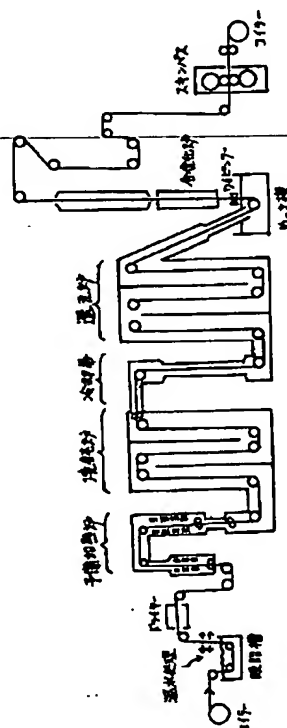
(74) 代理人 弁理士 広瀬 章一

(54) 【発明の名称】 P添加高張力鋼材の合金化溶融亜鉛めっき方法

(57) 【要約】

【目的】 $P > 0.020$ wt% の P 添加高張力鋼板の合金化溶融亜鉛めっきにおいて、めっき後の合金化速度を促進し、密着性に優れためっき皮膜を得る。

【構成】 P 添加鋼板を、前酸化した後、非還元性雰囲気中で 750°C 以上、 900°C 以下の温度で加熱し、 750°C 以下に冷却することで焼鈍を行い、焼鈍後に Fe 換算の酸化鉄量が $0.05\text{g}/\text{m}^2$ 以上、 $1.0\text{g}/\text{m}^2$ 以下の酸化皮膜を形成する。次に、 750°C 未満、 550°C 以上で還元し、Al 濃度 $0.03 \sim 0.2$ wt% の溶融亜鉛めっき浴でめっきを行い、合金化熱処理して、合金化溶融亜鉛めっき鋼板を得る。めっき浴の Al 濃度が $0.12 \sim 0.2$ wt% であると、皮膜密着性が向上する。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 $P > 0.020$ wt%の高張力鋼材を、非還元性雰囲気中で再結晶温度以上、 900°C 以下の温度範囲に加熱した後、 750°C 以下まで冷却し、この間に鋼板表面にFe換算で 0.05 g/m^2 以上、 1.0 g/m^2 以下の酸化皮膜を形成し、次いで 750°C 未満、 550°C 以上の還元性雰囲気中で還元した後、熔融亜鉛めっきを施し、合金化熱処理を行うことを特徴とする、P添加高張力鋼材の合金化熔融亜鉛めっき方法。

【請求項2】 前記熔融亜鉛めっきを、浴中Al濃度が $0.12 \sim 0.20\text{ wt\%}$ のめっき浴で行う、請求項1記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はP添加高張力鋼材の改善された熔融亜鉛めっき方法に関し、特に自動車用鋼板として好適な合金化熔融亜鉛めっき鋼板の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、家電、建材、自動車などの産業分野においては、防錆鋼板として比較的安価に製造できる熔融亜鉛めっき鋼板が大量に使用されており、とりわけ経済性とその防錆機能、塗装後の性能の点で、合金化熔融亜鉛めっき鋼板が広く用いられている。

【0003】熔融亜鉛めっき鋼板は、適当な脱脂洗浄工程を経た後、または脱脂洗浄を行うことなく、鋼板を弱酸化性雰囲気もしくは還元性雰囲気ですり、次いで水素+窒素の還元性雰囲気（還元炉）で鋼板を焼鈍還元し、鋼板をめっき温度付近まで冷却した後、熔融亜鉛に浸漬し、めっき浴出口で付着量を制御する（例、ガスワイピングノズルで）という連続熔融亜鉛めっき法により一般に製造される。めっき付着量は、片面当たり $20 \sim 150\text{ g/m}^2$ の範囲内が普通である。 20 g/m^2 以下の付着量のめっき層は通常の熔融亜鉛めっき法では製造が困難である。

【0004】熔融亜鉛めっきにおいては、予熱時に鋼板表面に 80 nm 程度の薄い酸化皮膜、即ち、酸化鉄の皮膜が形成される方が、熔融亜鉛との濡れ性の点で望ましいとされている。この厚みは、酸化鉄付着量に換算すると、Fe量として約 0.04 g/m^2 に相当する。しかし、それ以上の厚さの酸化皮膜の形成は、ドロス発生や熔融めっきの密着性の点で悪影響があると考えられてきた。

【0005】熔融亜鉛めっき層は、めっき/鋼界面でのFe-Zn合金層の形成によって鉄素地に密着するが、この合金層は金属間化合物であるため硬くて脆い。従って、この合金層の形成を抑制して、合金層が必要以上に厚くなるのを阻止するために、めっき浴中に $0.08 \sim 0.14\text{ wt\%}$ のAlを存在させる。それにより、皮膜加工性が保持されると共に、めっき皮膜の耐パウダリング性が確保され、製造時のドロスの発生が抑制される。

【0006】合金化熔融亜鉛めっき鋼板は、上記方法で

2

連続的に熔融亜鉛めっきされた鋼板を、めっき浴から出た直後に、熱処理炉で $500 \sim 600^{\circ}\text{C}$ 程度の材料温度に $3 \sim 60$ 秒加熱することにより、亜鉛めっき層と鋼素地との間の相互拡散によってめっき層全体をFe-Zn合金化したものである。めっき層はFe-Zn金属間化合物となり、一般にその平均Fe濃度は $8 \sim 12\text{ wt\%}$ である。

【0007】合金化熔融亜鉛めっき鋼板のめっき付着量は、通常は片面当たり $25 \sim 70\text{ g/m}^2$ 程度である。付着量が 70 g/m^2 を上回るものは、合金化しためっき層の耐パウダリング性を確保することが困難なため、合金化熔融亜鉛めっき鋼板においては一般に供給されていない。合金化熔融亜鉛めっき鋼板の場合も、上記と同様の目的でめっき浴にAlを存在させるが、Alは熔融めっき後の合金化反応についても抑制効果を発揮するので、めっき浴中のAl濃度は $0.08 \sim 0.11\text{ wt\%}$ と、熔融亜鉛めっきの場合に比べて低めに抑えるのが普通である。

【0008】これらの熔融めっき鋼板の母材は、従来は低炭素Alキルド鋼板、極低炭素Ti添加鋼板等が主流であったが、自動車材料の高強度化の要求に伴い、延性および靱性に優れた材料を得るため、P添加鋼が用いられるようになっている。

【0009】しかし、Pを添加した鋼材では、P含有量が 0.02 wt\% を越えると、熔融亜鉛めっき後の合金化の速度が著しく遅延し、製造効率が低下することが知られている。同時に、P含有量が 0.02 wt\% を超えると、めっき皮膜の密着性が低下することも問題となっており、その結果、自動車車体に寒冷期に石はねなどが起こると、皮膜が剥離して、剥離点を起点に錆が発生する原因となっている。

【0010】合金化促進に関しては、ブレFeめっきを行う方法（特開昭57-79160号公報）がある。しかし、電気めっきが加わるため、設備コストおよび生産コストが大幅に増大するなどの問題があり、実用的ではない。

【0011】また、同じ問題をかかえるSi添加鋼について、合金化促進のために、無酸化炉で鋼板表面に厚膜の酸化皮膜を形成するように前酸化した後、還元炉で焼鈍する方法（特開昭55-122865号公報）が提案されている。これは、前酸化で生成した鉄酸化物を還元すると、生成した還元鉄は表面積が著しく大きくなり、反応面積の増大により合金化時のFe-Zn反応が促進されるという現象を利用している。

【0012】特開平5-306448号公報には、無酸化炉を経由していない $P \geq 0.03\text{ wt\%}$ 以上の鋼板を、露点の異なる2ゾーン以上に分割された還元炉内で、酸化皮膜厚みを第1ゾーンで $100 \sim 1000\text{ \AA}$ に、第2ゾーンで 200 \AA 以下に制御するように還元を行う方法が提案されている。しかし、この方法は制御が難しい。

【0013】また、以上のいずれの方法も、めっき皮膜の密着性に関しては改善効果がない。皮膜密着性の改善は、合金化処理時の条件制御により対処しようと試み

れているが、十分な効果を上げるには至っていない。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】 P添加鋼の合金化溶融亜鉛めっきにおいては、合金化を促進して製造を経済的かつ効率的にすると同時に、めっき皮膜の密着性を高めることのできる製造方法が求められている。本発明の目的は、この要請に依て、P添加高張力鋼材の合金化溶融亜鉛めっき方法を確立することである。具体的には、 $P > 0.02\text{wt}\%$ の高張力鋼材の合金化速度を促進させ、同時に密着性の良好なめっき皮膜を形成することができ、P添加高張力鋼材の合金化溶融亜鉛めっき方法を提供することである。

【0015】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、 $P > 0.02\text{wt}\%$ のP添加鋼のめっき前の熱処理が合金化速度に及ぼす影響について検討した。

【0016】 その結果、Fe換算で $1\text{g}/\text{m}^2$ を越える厚膜の酸化皮膜を形成するように前酸化を行った後、 750°C 以上で還元すると、合金化速度は促進されることを確認した。しかし、このような厚膜の酸化皮膜の形成には還元炉内での酸化皮膜の剥離という問題がある。一方、前酸化での酸化鉄量をFe換算で $1\text{g}/\text{m}^2$ 未満と小さくして、その後 750°C 以上で還元を行った場合、合金化速度の促進効果は小さかった。

【0017】 酸化鉄量を $1\text{g}/\text{m}^2$ 未満に抑えたまま、合金化速度を促進させることができる方法を検討した結果、前酸化後の還元温度を 550°C 以上、 750°C 未満と、焼鈍に必要な再結晶温度より低くすることにより、合金化速度が促進されることを見出した。しかし、この場合には再結晶が起こらないため、延性、靱性などの材料特性が不良となった。予め焼鈍した材料を使用すればこの問題は解決するが、別に焼鈍工程が必要となり、工程増加によるコスト高のため実用的ではない。

【0018】 そこで、溶融めっき設備内での焼鈍を検討した結果、Fe換算で $1\text{g}/\text{m}^2$ 未満の前酸化を行った後、酸化鉄を還元させない雰囲気中で再結晶温度に加熱して焼鈍を行い、この雰囲気中で 750°C 以下に冷却し、 550°C 以上、 750°C 未満で酸化鉄を還元させると、合金化が促進されることを究明した。また、めっき皮膜の密着性については、Al添加量が $0.12\text{wt}\%$ 以上と比較的高い溶融亜鉛めっき浴を用いることで改善できることを見出した。

【0019】 ここに、本発明は、 $P > 0.020\text{wt}\%$ の高張力鋼材を、非還元性雰囲気中で再結晶温度以上、 900°C 以下の温度範囲に加熱した後、 750°C 以下まで冷却し、この間に鋼板表面にFe換算で $0.05\text{g}/\text{m}^2$ 以上、 $1.0\text{g}/\text{m}^2$ 以下の酸化皮膜を形成し、次いで 750°C 未満、 550°C 以上の還元性雰囲気中で還元した後、溶融亜鉛めっきを施し、合金化熱処理を行うことを特徴とする、P添加高張力鋼材の合金化溶融亜鉛めっき方法である。

【0020】 この方法によれば、合金化時間を従来より

短縮することができる。好適態様にあつては、溶融亜鉛めっきを、浴中Al濃度が $0.12\sim 0.20\text{wt}\%$ のめっき浴で行う。それにより、上記のようにめっき密着性が改善される。

【0021】

【作用】 以下、本発明についてさらに詳しく説明する。なお、以下の説明において、%は特に指定のない限りwt%であるが、ガス組成に関する%はvol%である。また、以下の説明では、めっき母材が鋼板である場合について説明するが、本発明の方法は原理的には鋼板の合金化溶融亜鉛めっきに限定されるものではなく、管、棒、異形材などの他の鋼材についても適用可能であることはいうまでもない。

【0022】 本発明の方法に従ってP添加鋼板の溶融めっき前の熱処理を行うと、めっき後の合金化が促進される理由は完全には解明されていないが、次のように推測される。

【0023】 P添加鋼を前酸化すると、Pも同時に酸化され、生成した酸化皮膜は鉄酸化物とともに微量のP酸化物を含有する。その後、従来のように 750°C 以上で還元焼鈍を施すと、鉄酸化物が還元されて還元鉄になると同時に、共存する微量のP酸化物も一緒に還元される。還元されたPは合金化時のFe-Zn反応に関与し、この反応を著しく遅延させる。従って、この場合、還元鉄の生成に伴う有効表面積の増加によるFe-Zn反応の活性化は得られるものの、この活性化が還元Pによる反応阻害によって相殺されることになり、合金化促進効果が小さくなる。

【0024】 これに対して、本発明の方法のように還元を 750°C 未満の比較的低温で行うと、鉄酸化物は還元されて還元鉄になるが、P酸化物は還元されない。従って、還元鉄の組成は、鉄と微量のP酸化物とを含有することになる。P酸化物は、還元Pとは異なり、合金化時のFe-Zn反応に関与しないため、鋼板表面は純鉄に近いような高い反応性を有する。そのため、還元鉄による有効表面積の増大の効果が十分に発揮され、合金化速度が飛躍的に向上するものと考えられる。しかし、酸化鉄量が $1\text{g}/\text{m}^2$ を超えると、比較的低温での還元であるため酸化物が残る、または酸化物が炉内で剥離するといった問題が起こる。

【0025】 浴中Al濃度を高くすることによってめっき皮膜の密着性が向上する理由も完全には解明されていないが、現状では次のように推測される。還元鉄からなる被めっき表面は活性が高く、浴中Al濃度が高いと、めっき時には界面にFe-Al合金層が多量に生産される。このFe-Al合金層は、合金化時のFe-Zn反応を抑制するため、合金化熱処理の昇温時にはFe-Zn反応が起こり難く、高温でFe-Al合金層が破壊されて合金化が進行する。高温での反応は、Fe-Al合金層を不均一に破壊するため、皮膜界面に凹凸を形成する。この凹凸が密着性向

上につながっているものと考えられる。

【0026】本発明のめっき方法におけるめっき母材は、主として連続溶融亜鉛めっき装置においてライン内還元焼鈍を必要とする鋼板（例、冷延鋼板）であるが、本発明方法の熱処理過程での機械的特性の変化を特に問題としなければ、熱延鋼板等のライン外焼鈍を行う鋼板についても適用可能である。

【0027】本発明方法で対象とする鋼種はP添加高張力鋼である。P含有量が0.020 %より大の時に合金化速度の遅延とめっき密着性の低下が問題となるので、P含有量が0.020 %超の鋼に本発明方法を適用する。P添加量の上限は特に限定されないが、熱間および冷間圧延で鋼板に割れなどが入らない領域として0.2 %程度が上限となる。

【0028】母材鋼板のその他の成分は特に制限されず、Feと不可避不純物以外に、C、S、Si、Mn、Ti、Mg、Cr、Ni、Cu、Nb、Ta、Alなどの1種もしくは2種以上の元素を含有することができる。高張力鋼板の機械的特性を低下させないため、これらの元素は、次に示す鋼中濃度とすることが好ましい。Si<0.05%、C<0.2 %、S<0.03%、Mn<2.0 %、Ti<0.1 %、Mg<1.0 %、Cr<2.0 %、Ni<2.0 %、Cu<2.0 %、Nb<0.1 %、Ta<0.1 %、Al<0.1 %。その他の元素については、各元素につき0.01%未満で、合計で2.0 %以下までとすることが好ましい。

【0029】図1に、本発明の方法を連続的に実施するのに利用できる合金化溶融亜鉛めっき鋼板製造装置（合金化熱処理炉を備えた連続溶融亜鉛めっきライン）の1例を示す。この図を参照しながら、以下、本発明方法を工程順に説明する。

【0030】脱脂工程

冷延または熱延を受けた母材鋼板は、まず、必要に応じて脱脂される。脱脂は、例えば、約60℃の2～3 %水酸化ナトリウム水溶液中に10～300秒間浸漬することにより行われる。或いは、トリクレン、シンナーなどの有機溶剤脱脂、オルソ珪酸ソーダ水溶液中での電解脱脂なども可能である。

【0031】前酸化および焼鈍工程

必要により脱脂された鋼板は、十分水洗され、ドライヤーにおいて熱風などで乾燥した後、加熱炉に送って、非還元性雰囲気中で再結晶温度以上、900℃以下の温度範囲に加熱した後、750℃以下まで冷却することによって、前酸化と焼鈍を行う。

【0032】この前酸化により鋼板表面に形成される酸化皮膜は、上記の加熱と冷却を行った後のFe換算での酸化鉄量が、0.05 g/m²以上、1.0 g/m²以下となるようにする。酸化鉄量が0.05 g/m²より少ないと、酸化物の被覆が少なく、次の還元工程で還元鉄が生成しても、合金化促進効果が十分に得られない。また、1.0 g/m²より酸化鉄量が多いと、炉内に酸化鉄のピックアップなどが起

こり、表面欠陥の原因となる。

【0033】前酸化は、鋼板を常温から上記温度範囲まで加熱する間のどの温度領域で行ってもよいが、酸化鉄量が1.0 g/m²以下と少ないので、酸化反応の速度や制御の容易さを考慮すると、酸化初期の500～750℃の温度領域で酸化を主に進行させることが好ましい。750℃以上の高温では、酸化反応が速いので、酸化鉄量の制御がより困難となる。

【0034】その場合、図示のように、非還元性雰囲気10の加熱炉内を、予備加熱炉と焼鈍炉に区分し、最初の予備加熱炉で500～750℃の温度領域の加熱を行う間に、必要な酸化の大半を行う。次の焼鈍炉を通過する間に、再結晶温度（約750℃）以上、900℃以下に昇温させ、再結晶させる。この焼鈍炉内の非還元性雰囲気は、予備加熱炉内の雰囲気より酸化性を弱くし、酸化皮膜の還元を生じないが、それ以上の酸化もあまり起こらないようにする。その後、還元炉の前に設けた冷却帯において非還元性雰囲気中で750℃以下まで冷却する。それにより、酸化鉄量をほとんど増大させずに焼鈍を行うことができる。このように酸化を主に500～750℃の温度領域で行うことで、焼鈍後（冷却後）の酸化鉄量を0.05～1.0 g/m²の範囲内に容易に制御することができる。

【0035】予備加熱炉では、バーナー加熱、通電加熱、誘導加熱、赤外加熱などの加熱方式によって、酸化に必要な500～750℃の温度領域まで昇温させる。炉内雰囲気は、1.0 g/m²以下の必要な前酸化が起こるような弱酸化性雰囲気とする。好まいう雰囲気は、酸素(O₂)を5～20,000 ppm含み、残りが不活性ガス(N₂が安価で好ましい)からなる酸化性雰囲気である。O₂のかわりにH₂O(露点0～+40℃)を、N₂の代わりにAr、He等の希ガスを使用してもよい。バーナー加熱方式の場合には、空気と燃料ガスの混合比(空燃比)を1.0以上とすることにより、酸化させることも可能である。

【0036】予備加熱炉で酸化した鋼板を、次いで焼鈍炉内で750～900℃の温度領域内の到達温度まで昇温させ、この温度に短時間保持した後、冷却帯にて冷却し、焼鈍を行う。焼鈍は、圧延、特に冷間圧延中に生じた歪みを除去し、適正な材料特性(延性、靱性など)を得るために必要である。P添加鋼の再結晶には750℃以上の温度が一般に必要な。900℃が上限となるのは、それより高い温度で焼鈍すると、母材結晶粒が粗大となり、材料特性が劣化するばかりでなく、鋼板が軟化して板の形状が保持できず、破断の危険性もあるからである。

【0037】この焼鈍は、焼鈍中に還元を生じさせないように、非還元性雰囲気中で行う。焼鈍中に還元が起こると、前述したように酸化皮膜中に含まれる微量のP酸化物の還元が起こり、合金化速度の促進効果が著しく低下する。また、焼鈍は高温で行うため、雰囲気の酸化性が強いと酸化がさらに著しく進行し、焼鈍炉内で酸化鉄

のピックアップが起こるだけでなく、次の還元工程で酸化鉄を還元しきれず、不めっきが発生することもある。そのため、焼鈍雰囲気は、予備加熱炉の雰囲気より酸化性が著しく弱い、微酸化性または実質的に不活性の雰囲気とすることが好ましい。

【0038】焼鈍に適した実質的に不活性または微酸化性の雰囲気ガスとしては、(a) O_2 を1~500 ppm 含み、残りが N_2 からなる N_2-O_2 ガス、及び(b) $0.4 \leq P(H_2O)/P(H_2) \leq 1.0$ 程度の $H_2O-H_2-N_2$ ガスが挙げられる。前酸化の雰囲気と同様に、 N_2 の代わりにAr、He等の希ガスを使用してもよい。これらのガスの O_2 または H_2O 濃度の下限は、Feの還元を生じさせない最小濃度であり、上限は高温の焼鈍炉内での鉄の酸化を著しく促進しないような濃度である。

【0039】焼鈍炉内のガス雰囲気を上記のように保持するには、予備加熱炉と焼鈍炉の間の雰囲気を遮断することが好ましい。この雰囲気の遮断は、予備加熱炉と焼鈍炉の間に、シールロールやスロートを設けるか、またはエアーカーテンなどのガスシールドにより達成される。予備加熱炉内の酸化性がより高いガスが、より高温の焼鈍炉に侵入すると、焼鈍炉内で酸化が促進されすぎ、上記のような問題が起こることがある。

【0040】焼鈍炉での鋼板の昇温は、誘導加熱、通電加熱、ラジエントチューブ、赤外加熱などの加熱方式で達成することができる。焼鈍が目的であるため、焼鈍炉内での昇温速度は特に制限されないが、生産効率から急速加熱が好ましい。実際には、上記のガス雰囲気であれば、 $10^\circ C/s$ 以上、特に $10 \sim 100^\circ C/s$ の昇温速度で十分である。また、焼鈍温度(到達温度)での保持時間は、再結晶に必要な時間であるが、材料特性が良好であれば1秒程度で十分である。加熱方式やその制御方法にも依存するが、実際の保持時間は $10 \sim 100$ 秒程度となろう。

【0041】焼鈍温度の鋼板を次の還元炉に直ちに送ると、 $750^\circ C$ 以上の高温で鋼板表面の酸化鉄皮膜が還元を受け、P酸化物の還元が起こるため、還元炉に送る前に鋼板温度が $750^\circ C$ 以下に下がるように、焼鈍炉内または還元炉への移送中の冷却帯において、鋼板を焼鈍と同様の雰囲気中で冷却する。この時の冷却速度は特に制限されないが、 $5 \sim 20^\circ C/s$ が好ましい。

【0042】なお、上記のように予備加熱炉と焼鈍炉に分けて加熱を行うことが、酸化鉄量の制御が容易で好ましいが、これは必ずしも必須ではない。酸化鉄量の制御はより難しくなるが、焼鈍炉の酸化性をやや高くして、焼鈍炉内での $750 \sim 900^\circ C$ への加熱だけで前酸化と焼鈍の両方の目的を達成することができる。要は、焼鈍が終了して $750^\circ C$ 以下に冷却された鋼板が、酸化後に実質的に還元を受けておらず、かつ酸化鉄量が $0.05 \sim 1.0 g/m^2$ の範囲内にあればよい。

【0043】還元工程

上記のように、還元を伴わずに焼鈍した鋼板を次いで還

元炉内に送る。この還元炉を通過する間に、鋼板を $750^\circ C$ 未満、 $550^\circ C$ 以上の温度で還元して、鋼板表面の鉄酸化物を還元鉄にする。しかし、還元温度が $750^\circ C$ 未満であるため、鉄酸化物中に存在する微量のP酸化物は還元を受けず、酸化物の状態にとどまる。そして、このP酸化物は、前述したように、めっき後の合金化工程において不活性であり、Fe-Zn反応の遅延を生じないため、還元鉄による合金化促進効果が十分に発揮され、合金化速度が著しく高くなる。

【0044】還元温度が $550^\circ C$ 未満では還元速度が遅く、鋼板表面に鉄酸化物が残存して、不めっきの原因となる恐れがある。還元温度が $750^\circ C$ 以上になると、酸化鉄中のP酸化物も一緒に還元され、還元鉄は母材と同等の濃度で還元Pを含むことになり、これがFe-Zn反応に関与して、反応を遅延させるため、合金化促進効果が低くなる。

【0045】還元は鋼板表面の鉄酸化物が還元鉄に還元されるまで行う。好ましい還元時間は $30 \sim 120$ 秒の範囲内である。 30 秒未満では鉄酸化物を完全に還元することができず、不めっきが生じる。また、 120 秒以上では、ライン長を長くする、またはライン速度を低下させるなどの処置が必要となり、設備または生産などのコストがかかる。温度保持を行うため、還元炉内でも加熱設備が一般に必要となる。加熱方式は、誘導加熱、通電加熱、ラジエントチューブ方式、赤外加熱方式などが可能である。

【0046】前工程が鉄酸化が起こりうる非還元性雰囲気であるので、前工程と還元工程との間の雰囲気の遮断が必要である。この遮断には、シールロール、スロート、エアーシールドなどを使用することができる。

【0047】還元雰囲気は、上記温度範囲で鉄酸化物は還元されるが、P酸化物は還元されないように設定する。具体的には、水素濃度が $2 \sim 25\%$ で、露点が $-60^\circ C \sim 0^\circ C$ であれば、このような条件となる。露点が低く、水素濃度が高いほど酸化鉄を還元し易いので、ライン速度を速くすることができ、生産性が向上する。しかし、還元温度が $700^\circ C$ 以上、 $750^\circ C$ 未満と本発明の範囲内で比較的高い場合には、還元雰囲気の $O_2(H_2O)$ ポテンシャルの低い状態で還元すると、先に述べたP酸化物の還元が起こって改善効果が小さくなる可能性があるため、露点を $-30^\circ C$ 以上とし、還元時間を $30 \sim 90$ 秒とすることが好ましい。

【0048】溶融亜鉛めっき工程

以上の条件下で酸化焼鈍工程、および還元工程を経た後、鋼板を通常はめっき浴温度まで冷却してから、めっき浴中の溶融亜鉛に浸漬して溶融亜鉛めっきを行う。このめっき工程自体は、従来と同様の条件下で行えばよく、本発明においては特に条件を設定しない。

【0049】めっき浴は主としてZnとAlで構成されている。Al濃度は $0.03 \sim 0.2\%$ の範囲内が好ましく、Al濃度

がこの範囲内であれば、本発明のよる合金化促進効果が十分に期待できる。即ち、本発明では、合金化溶融亜鉛めっきに従来用いられてきた0.08~0.11%のAl濃度に比べて、Al濃度の幅を広くすることができる。これは、従来はAlが合金化の抑制効果を示すため、濃度を制限してきたのに対し、本発明では上記のように合金化促進効果が発揮されるため、Al濃度が高くなっても、合金化の遅延が起こらないためである。

【0050】Al濃度の下限はドロス生成によるもので、0.03%未満ではドロス発生が多く、操業が困難である。Al濃度の上限は、本発明の対象製品が主に自動車用鋼板であって、Zn-Al合金めっき鋼板は対象外であるためである。従って、0.2%以上のAl濃度でめっきすることはほとんどない。

【0051】前述したように、めっき浴中のAl濃度が0.12~0.2%と、上記範囲内で高めの場合には、合金化後のめっき密着性の向上が顕著に起こる。従って、合金化溶融亜鉛めっき製品のうち、外板に使用するものなど特に密着性を必要とするものについては、0.12~0.2%のAlを含有するめっき浴中でめっきを行うことが好ましい。

【0052】めっき浴成分としては、他に鋼板の溶出によるFeの混入などがあるが、Fe濃度が0.05%以下（ドロスを含まない）であれば影響はない。その他、不可避不純物としてNi、Co、Cr、Cu、Si、Ti、Li、Nb、Mo、Ta、Ca、Mg、Mn、K、Na、Pb、Sn、Wなどの金属が1種以上混入していても、各元素当たりの濃度が0.02%以下で合計の濃度が0.5%以下であれば、影響はほとんどない。

【0053】めっき浴の温度は、通常は420~520℃の範囲である。420℃未満では凝固点近傍であるため浴が凝固することがあり操業が困難となり、520℃より高温*

*ではFe溶出量が増加し、ドロス発生が顕著になる。めっき浴の温度上昇を避けるため、めっき浴侵入時の鋼板温度も420~520℃の範囲内のめっき浴温度になるべく近い温度にする。

【0054】めっき付着量は、従来と同様、片面当たり25~70 g/m²程度が普通である。このめっき付着量は、めっき浴の上部に設けた付着量制御手段（例、ガスワイピングノズル）によって行われる。

【0055】合金化熱処理工程

めっき浴を出た溶融亜鉛めっき鋼板を、めっき浴のすぐ下流に設けた熱処理炉で加熱して、Znめっき層をZn-Fe合金層に変える。この合金化熱処理も従来と同様に実施すればよく、本発明では特に条件を設定しない。

【0056】通常は、温度480~600℃程度で3~60秒間程度の加熱を行うことで、皮膜中Fe濃度を8~12%程度に調整したZn-Fe合金層を形成する。加熱方法については、誘導加熱、直接通電、バーナー、赤外線による加熱などが可能である。加熱雰囲気は大気中が普通である。熱処理炉を出た合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、適当な冷却手段（例、水冷および/または空冷）で冷却し、通常は歪取りのためにスキンパス圧延を受けてから、巻き取られる。

【0057】

【実施例】

実施例1

めっき母材として、表1に示す組成を持った、P添加量の異なる下記A~Fの6種類の炭素鋼冷延鋼板の未焼鈍材（板厚0.8 mm）を、250×100 mmに裁断して使用した。

【0058】

【表1】

(重量%)

記号	C	P	Si	Mn	S	sol.Al	Ti
A	0.003	0.025	0.01	0.40	0.009	0.029	0.009
B	0.002	0.035	0.02	0.30	0.006	0.025	0.010
C	0.003	0.055	0.02	0.31	0.004	0.037	0.008
D	0.004	0.080	0.04	0.20	0.008	0.053	0.055
E	0.004	0.100	0.01	1.20	0.008	0.053	0.025
F	0.003	0.180	0.01	1.15	0.007	0.047	0.047

【0059】上記の各鋼板を、予め10%NaOH水溶液で脱脂した後、所定雰囲気での熱処理が可能で、かつ還元雰囲気から直接溶融めっきすることが可能な、実験用型溶融めっき装置（レスカ社製）を用いて、次に述べるようにして(1)前酸化、(2)焼鈍、(3)還元の各工程と(4)溶融めっきを行った。装置内での各加熱時の絶対圧はいずれも1気圧であった。

【0060】(1) 前酸化

脱脂した鋼板は、上記めっき装置の熱処理炉内で、表2のa~eに示す、O₂濃度5~5000 ppmのO₂-N₂混合ガス中または大気中で、表2に示す条件下で、500~700℃の温度に予備加熱して鋼板表面を酸化し、酸化皮膜を形成した。鋼板表面の酸化鉄量を溶液分析法により測定した。測定結果をFe換算量として表4に示す。

【0061】

【表2】

記号	酸化雰囲気	昇温速度	到達温度×保持時間
a	5 ppm O_2-N_2	15 $^{\circ}C/s$	550 $^{\circ}C \times 3$ 秒
b	500 ppm O_2-N_2	15 $^{\circ}C/s$	500 $^{\circ}C \times 3$ 秒
c	500 ppm O_2-N_2	15 $^{\circ}C/s$	600 $^{\circ}C \times 3$ 秒
d	5000 ppm O_2-N_2	15 $^{\circ}C/s$	600 $^{\circ}C \times 1$ 秒
e	大気中	20 $^{\circ}C/s$	700 $^{\circ}C \times 2$ 秒

【0062】(2) 焼鈍

上記のように予備加熱して前酸化した後、鋼板を上記雰囲気中で一旦200 $^{\circ}C$ まで冷却し、次いで雰囲気ガスを表3に示す①～④のいずれかの非還元性（微酸化性または実質的に不活性）ガスに置換し、このガス雰囲気中で、昇温速度20 $^{\circ}C/s$ で750 $^{\circ}C$ 以上、900 $^{\circ}C$ 以下の到達温度まで昇温させ、この温度に10～90秒間保持した後、冷却速度10 $^{\circ}C/s$ で、750 $^{\circ}C$ 未満の還元温度まで冷却することによって、焼鈍を行った。この焼鈍後の酸化鉄量も上記と同様に測定した。焼鈍工程での到達温度と保持時間および還元温度、ならびに焼鈍後の酸化鉄量は表4に示す。

【0063】

【表3】

記号	焼鈍雰囲気
①	5 ppm O_2-N_2
②	200 ppm O_2-N_2
③	$H_2O-H_2-N_2$ ($P-H_2O/P-H_2=0.4$, $H_2=2.0\%$)
④	$H_2O-H_2-N_2$ ($P-H_2O/P-H_2=1.0$, $H_2=1.0\%$)

【0064】(3) 還元

焼鈍雰囲気中で還元温度まで冷却した後、雰囲気ガスを露点が $-60^{\circ}C \sim 0^{\circ}C$ 、 H_2 濃度が5～30%の N_2-H_2 混合ガスに置換し、この鉄還元性雰囲気中で 550 $^{\circ}C$ 以上、750

10 $^{\circ}C$ 未満の表4に示す還元温度に20～90秒保持して還元を行った。還元温度と保持時間は表4に示す。比較のために、還元温度が本発明の範囲外（550 $^{\circ}C$ 未満か、750 $^{\circ}C$ 以上）であるか、或いは雰囲気ガスが還元性雰囲気ではない（即ち、露点が0 $^{\circ}C$ 超）条件下で同様に還元を行った。この時の条件も表4に示す。

【0065】(4) 溶融亜鉛めっき

還元工程での温度保持が終了した後、この還元性雰囲気20 で鋼板温度が約460 $^{\circ}C$ になるまで冷却した。冷却した鋼板を、次いでAl濃度0.03%以上、0.2 %以下、残部Znからなる、浴温460 $^{\circ}C$ の溶融亜鉛浴中に浸漬して両面溶融めっきを行った。めっき浴浸漬時間は2秒であり、ガスワイパーによりZn付着量を約60 g/ m^2 （片面当たり）に調整した。

【0066】(5) 合金化熱処理

めっき後、500 $^{\circ}C$ の塩浴で合金化熱処理し、皮膜中Fe濃度が9～11%になった時間を合金化完了時間として測定した。合金化時間が20秒以下を○、20～40秒を△、40秒以上を×と判定した。この合金化の評価も表4に併せて示す。

【0067】

【表4】

発明区分	鋼種	前酸化条件	酸化鉄量 ① Fe g/m ²	焼鈍条件			酸化鉄量 ② Fe g/m ²	還元条件			浴中 Al 濃度 wt%	合金化 時間 (s)	合金化 評価
				記号	到達 温度 ℃	保持 時間 s		温度×時間 ℃×s	露点 ℃	H ₂ %			
本	A	a	0.2	①	800	20	0.2	600×30	-60	20	0.08	10~15	○
		b	0.5	①	800	30	0.5	650×80	-30	10	0.10	10~17	○
		c	0.8	②	800	90	0.9	740×20	-30	10	0.10	10~17	○
比	A	a	0.2	①	—	—	0.2	800×60*	-60	20	0.10	22~30	△
		a	0.2	①	800	20	0.2	500×90*	-60	20	0.10	50~60	×
		c	0.8	②	800	90	0.9	760×20*	-70	10	0.10	30~40	△
本	B	a	0.1	①	820	20	0.1	600×30	0	10	0.12	12~17	○
		b	0.4	①	820	30	0.4	650×90	-40	10	0.14	12~20	○
		c	0.7	①	820	30	0.7	650×90	-30	5	0.14	12~20	○
		d	1.0	①	820	60	1.0	740×30	-20	30	0.08	10~15	○
比	B	d	1.0	①	820	20	1.0	500×30*	0	10	0.12	50~60	×
		a	0.1	①	820	20	0.1	600×30	10*	10	0.12	40~50	×
		d	1.0	①	820	60	1.0	780×20*	-20	30	0.08	30~40	△
本	C	a	0.05	①	850	30	0.05	550×60	-40	10	0.10	12~18	○
		b	0.4	①	850	30	0.4	550×60	-40	10	0.05	12~15	○
		c	0.5	③	850	30	0.5	600×60	-40	10	0.12	15~20	○
		d	0.7	④	850	60	0.9	600×60	-40	10	0.12	15~20	○
		e	1.0	④	850	60	1.0	600×60	-40	20	0.12	15~20	○
比	C	a	0.05	①	—	—	0.05	850×60*	-40	10	0.10	25~40	△
		a	0.05	①	850	30	0.05	500×60*	-40	10	0.10	50~60	×
		c	0.5	③	850	30	0.5	600×60	5*	10	0.12	35~40	△
		d	0.7	④	850	60	0.8	800×30*	-40	10	0.12	25~40	△
本	D	b	0.4	①	800	20	0.4	600×60	-40	10	0.12	15~20	○
		d	0.6	①	850	20	0.6	600×60	-40	10	0.12	15~20	○
		e	0.9	①	850	60	0.9	650×60	-40	10	0.20	15~20	○
本	E	b	0.5	①	800	20	0.5	740×30	-30	10	0.14	16~25	○
		c	0.8	②	850	20	0.7	650×60	-20	15	0.14	16~25	○
		d	0.7	③	850	20	0.7	600×60	-30	6	0.14	16~22	○
本	F	b	0.5	①	800	20	0.5	800×60	-40	10	0.08	16~22	○
		c	0.6	②	800	20	0.7	800×60	-30	5	0.12	16~25	○
		d	0.7	③	800	30	0.7	650×60	-40	10	0.12	16~25	○

発明区分：本＝本発明例、比＝比較例
酸化鉄量①：前酸化後、酸化鉄量②＝焼鈍後

【0068】表4からわかるように、本発明に従って、前酸化でFe換算量で0.05～1.0 g/m² となるように鋼板表面を酸化した後、非還元性雰囲気中で酸化鉄量が1.0 g/m² を超えないように焼鈍し、次いで750℃未満で還元するという工程順でめっき前処理を行うことにより、P添加鋼の溶融亜鉛めっき後の合金化が促進され、短時間で合金化処理を完了することができた。一方、比較例のように、還元条件が本発明の範囲外では、合金化促進効果は得られなかった。

【0069】実施例2

実施例1と同様に合金化溶融亜鉛めっき鋼板を作製した。ただし、溶融亜鉛めっき時の浴中Al濃度を0.12%以上とし、次の合金化熱処理を皮膜中のFe濃度が9～11%になるまで行った。得られた合金化溶融亜鉛めっき鋼板について、次の2種類の試験方法でめっき皮膜の密着性を評価した。

【0070】①カップ絞り後の皮膜剥離試験：直径60 mm の円板状に打ち抜いた合金化溶融亜鉛めっき鋼板の試験片を、常温でポンチ直径30 mm、ダイス肩半径3 R の円筒絞りにより剪断を付与した後、外側円筒部のテープ

剥離を行い、剥離重量を測定し、次の基準で評価した。

- ：25mg未満（良好）、
- △：25mg以上、35mg未満（通常）、
- ×：35mg以上（不良）。

【0071】②塗装後の低温衝撃試験：150×70mmの寸法に切り出した合金化溶融亜鉛めっき鋼板の試験片を、市販の浸漬式リン酸塩処理液で化成処理した後、カチオン型電着塗料による下塗り→中塗り→上塗りの3コート塗装（合計膜厚：100 μm）を施した。得られた塗装鋼板を-20℃に冷却保持し、グラベロ試験機において直径4～6mmの砂利石（玄武岩）10個を空気圧2.0 kg/cm²、衝突速度100～150km/hrの条件で衝突させ、各衝突点での塗装の剥離径を測定した。この剥離径の平均（平均剥離径）により、次の基準で評価した。

- ：4.0mm 以下（良好）、
- ×：4.0mm 超（不良）。

【0072】この密着性試験の結果を、母材の鋼種および各処理条件と一緒に表5にまとめて示す。表5において、各記号の意味は実施例1と同じである。比較のために、浴中Al濃度が0.12%未満の例、ならびにその他の条

件が本発明の範囲外の例の結果も、比較例として示す。

*【表5】

【0073】

*

発明区分	鋼種	前酸化条件	酸化鉄量 ① Fe g/m ²	焼鈍条件			酸化鉄量 ② Fe g/m ²	還元条件			浴中 Al 濃度 wt%	皮膜 密着性	
				記号	到達 温度 ℃	保持 時間 s		温度×時間 ℃×s	露点 ℃	H ₂ %		①	②
本	A	a	0.2	①	800	20	0.2	600×30	-60	20	0.15	○	○
		b	0.5	①	800	30	0.5	650×90	-30	10	0.15	○	○
		c	0.8	②	800	80	0.9	740×20	-30	10	0.12	○	○
比	A	a	0.2	①	800	20	0.2	600×90	-60	20	0.10	△	×
		c	0.8	②	—	—	0.8	760×60*	-70	10	0.15	△	×
本	B	a	0.1	①	820	20	0.1	600×30	0	10	0.12	○	○
		b	0.4	①	820	30	0.4	650×90	-40	10	0.14	○	○
		c	0.7	①	820	30	0.7	650×90	-30	5	0.14	○	○
		d	1.0	①	820	60	1.0	740×30	-20	30	0.20	○	○
比	B	d	1.0	①	820	20	1.0	600×30	0	10	0.05	×	×
		a	0.1	①	—	—	0.1	820×30*	-60	10	0.12	△	×
		d	1.0	①	—	—	1.0	820×60*	-20	30	0.08	△	×
本	C	a	0.05	①	850	30	0.05	550×60	-40	10	0.12	○	○
		b	0.4	①	850	30	0.4	550×60	-40	10	0.14	○	○
		c	0.5	③	850	30	0.5	600×60	-40	10	0.16	○	○
		d	0.7	④	850	60	0.9	600×60	-40	10	0.20	○	○
		e	1.0	①	850	60	1.0	600×60	-40	20	0.25	○	○
比	C	a	0.05	①	850	30	0.05	500×60*	-40	10	0.15	△	×
		d	0.7	④	850	60	0.9	800×30*	-40	10	0.12	△	×
本	D	b	0.4	①	900	20	0.4	600×60	-40	10	0.14	○	○
		d	0.6	①	850	20	0.6	600×60	-40	10	0.14	○	○
比	D	e	0.9	①	—	—	0.9	850×60*	-40	10	0.14	×	×
本	E	b	0.5	①	800	20	0.5	740×30	-30	10	0.12	○	○
本	F	d	0.7	①	800	60	0.7	600×60	-30	10	0.12	○	○

発明区分：本＝本発明例、比＝比較例

酸化鉄量①：前酸化後、酸化鉄量②＝焼鈍後

皮膜密着性：①＝円筒絞り後の皮膜剥離試験、②＝塗装後の低温衝撃試験

【0074】表5からわかるように、めっき浴中のAl濃度が0.12%以上と高いと、合金化処理後のめっき皮膜の密着性が向上し、密着性試験①で剪断付与後の剥離が少なく、密着性試験②の低温衝撃にも十分に耐える、密着性に優れためっき皮膜が得られるので、自動車外板などの用途に特に好適となる。しかし、浴中Al濃度が0.12%以上であっても、還元条件が本発明の範囲外になると、めっき密着性の改善は得られない。即ち、このめっき密着性改善効果は、めっき前の処理条件が本発明の範囲内

40

P添加高張力鋼板の合金化溶解亜鉛めっきにおいて、従来に比べて合金化速度を著しく高めることができ、合金化溶解亜鉛めっき鋼板を効率的かつ経済的に製造することができる。また、めっき浴のAl濃度を調整することで、合金化後のめっき皮膜の密着性を高めることができる。本発明の方法で製造されためっき鋼板は、自動車用材料、特に外板材料として使用可能な高性能を示すが、比較的安価に製造できるため、家電製品や建材などの他の用途にも有用である。

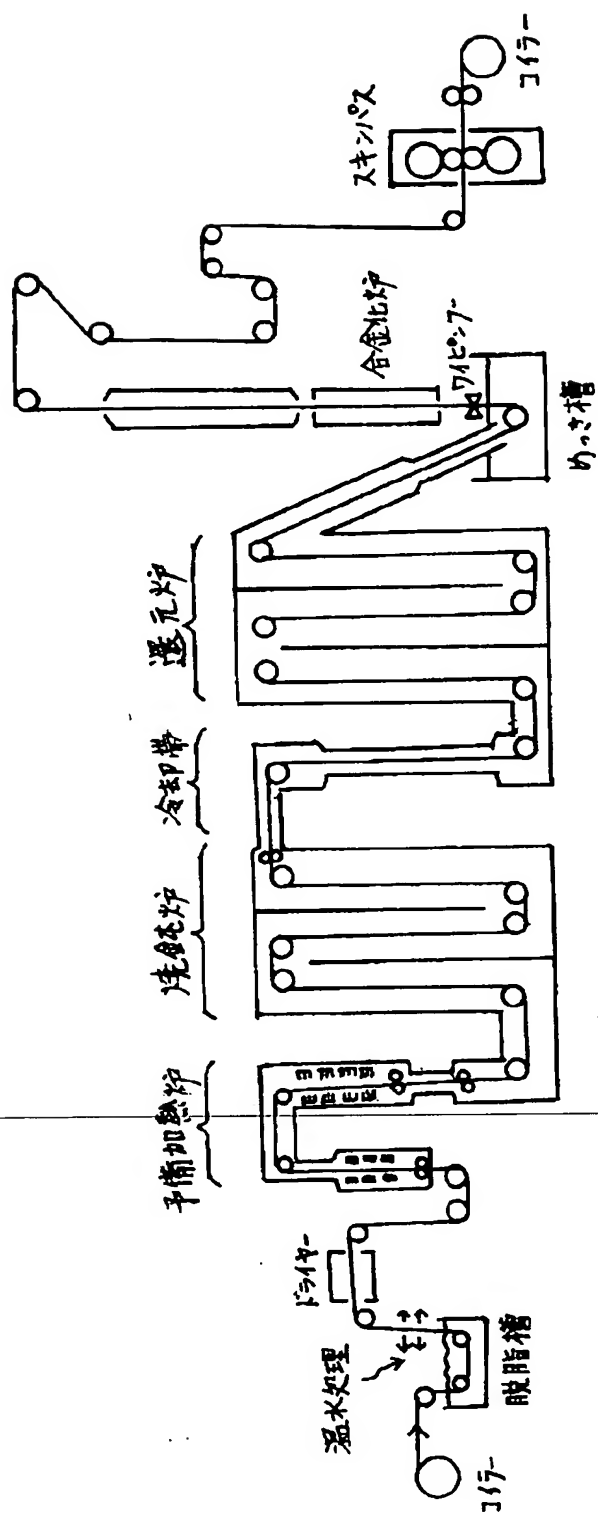
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の方法を実施するのに適した溶解亜鉛めっきラインの模式図である。

【0075】

【発明の効果】以上に説明した通り、本発明によれば、

【図1】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.